

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-92638

(43)公開日 平成6年(1994)4月5日

| (51)Int.Cl. ⁵ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|-----|--------|
| C 0 1 G 25/00 | | | | |
| C 0 4 B 35/48 | Z | | | |

審査請求 未請求 請求項の数4(全 4 頁)

| | | | |
|----------|-----------------|---------|---|
| (21)出願番号 | 特願平4-244606 | (71)出願人 | 000205328 大阪セメント株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目4番4号 |
| (22)出願日 | 平成4年(1992)9月14日 | (72)発明者 | 塩川 信明 大阪府八尾市山本町南6丁目4番14号 |
| | | (72)発明者 | 中西 典彦 大阪府枚方市香里ヶ丘4丁目13番15号 |
| | | (72)発明者 | 重松 利彦 兵庫県神戸市北区泉台3丁目59-4 鈴蘭 泉台第八ハウス503 |
| | | (72)発明者 | 町田 信也 兵庫県尼崎市南武庫之荘3-10-22-206 |
| | | (74)代理人 | 弁理士 三枝 英二 (外4名) |

(54)【発明の名称】 橙色系着色ジルコニア粉末及び焼結体並びにその製造方法

(57)【要約】

【目的】 橙色系色に着色されたジルコニアセラミックスを比較的容易に且つ安価に提供することを主な目的とする。

【構成】 酸化セリウムを4～20mol%含有し、その結晶構造が正方晶又は正方晶80%以上と残部単斜晶との混合相からなることを特徴とする橙色系着色ジルコニア粉末及び焼結体、並びにその製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化セリウムを4～20mol%含有し、その結晶構造が正方晶又は正方晶80%以上と残部単斜晶との混合相からなることを特徴とする橙色系着色ジルコニア粉末。

【請求項2】酸化セリウムを4～20mol%含有するジルコニア粉末を、還元性雰囲気中600～1200℃で熱処理した後、急冷することを特徴とする橙色系着色ジルコニア粉末の製造方法。

【請求項3】酸化セリウムを4～20mol%含有し、その結晶構造が正方晶又は正方晶80%以上と残部単斜晶との混合相からなることを特徴とする橙色系着色ジルコニア焼結体。

【請求項4】酸化セリウムを4～20mol%含有するジルコニア粉末を成形及び焼成することにより得た焼結体を、還元性雰囲気中600～1200℃で熱処理した後、急冷することを特徴とする橙色系着色ジルコニア焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、橙色系に着色されたジルコニア粉末及び焼結体並びにその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術とその課題】近年、ネクタイピン、ブローチ、鋏、ボタン、時計ケース等の装飾用部材としてファインセラミックスが多用されつつある。そして、上記装飾用部材に適するセラミックス製品として、特にアルミナセラミックス、ジルコニアセラミックス等が用いられている。ところが、アルミナセラミックスは、結晶粒界全体に亘り多くの空隙があり、鏡面研磨しても良好な鏡面が出現しないという問題がある。しかも、アルミナセラミックスは硬度に優れている反面、粒界の結合強度が比較的弱い、割れ易く韌性に劣る。これに対し、ジルコニアセラミックスは、空隙の含有率が極めて低く、しかも外部からの応力によって結晶系が正方晶から単斜晶へと変態するので、この変態時の体積膨張により優れた強度及び韌性を発現する。そこで、ジルコニアを用い、これに種々の顔料を添加することによってジルコニアセラミックスを着色するための試みがなされている。

【0003】しかしながら、上記着色ジルコニアセラミックスは、着色するために第3、第4成分を着色剤又は発色剤として添加する必要があるため、製造工程が非常に複雑になり、製造コスト及び原料コストが非常に高くなる等の問題が生じる。

【0004】しかも、ジルコニアセラミックスに着色することはできても、得られる色は炭素、酸化クロム、鉄等の添加による黒、緑、紫、茶、桃、青等のみであり、未だ橙色系に着色されたジルコニアセラミックスを得るには至っていない。

【0005】このように装飾用部材、特にブローチ等のアクセサリ類にジルコニアセラミックスを利用するにあたり、暖色系の代表である橙色系のジルコニアセラミックスは欠くことのできない重要な有色セラミックス材料であり、現在その開発が切望されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、橙色系に着色されたジルコニアセラミックスを比較的容易に且つ安価に提供することを主な目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記従来技術の問題点に鑑み、鋭意研究を重ねたところ、一定量の酸化セリウム (CeO_2) を含む特定のジルコニア粉末が特定条件下の熱処理により橙色系に着色されることを見出した。さらに、一定量の酸化セリウムを含有するジルコニア粉末の成形焼結体を特定条件下で熱処理する場合にも、橙色系着色焼結体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明は、下記1～4項の発明を提供するものである。

【0009】1. 酸化セリウムを4～20mol%含有し、その結晶構造が正方晶又は正方晶80%以上と残部単斜晶との混合相からなることを特徴とする橙色系着色ジルコニア粉末。

【0010】2. 酸化セリウムを4～20mol%含有するジルコニア粉末を、還元性雰囲気中600～1200℃で熱処理した後、急冷することを特徴とする橙色系着色ジルコニア粉末の製造方法。

【0011】3. 酸化セリウムを4～20mol%含有し、その結晶構造が正方晶又は正方晶80%以上と残部単斜晶との混合相からなることを特徴とする橙色系着色ジルコニア焼結体。

【0012】4. 酸化セリウムを4～20mol%含有するジルコニア粉末を成形及び焼成することにより得た焼結体を、還元性雰囲気中600～1200℃で熱処理した後、急冷することを特徴とする橙色系着色ジルコニア焼結体の製造方法。

【0013】以下、本発明について詳細に説明する。

【0014】本発明の橙色系着色ジルコニア粉末及び焼結体は、酸化セリウム (CeO_2) を4～20mol%含有する。残部はすべてジルコニアであっても良いが、ジルコニアは少なくとも60mol%程度含まれていれば良い。また、その他の成分として酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化ハフニウム (HfO_2) 等の金属酸化物が40mol%程度以下の範囲内で含有されていても良い。結晶構造は、正方晶のみからなるか、或いは正方晶80%以上と残部単斜晶との混合相からなる構造である。なお、本発明ジルコニア粉末及び焼結体は、任意の形態をとることができ、どの形態であっても良好な橙色系色を呈する。

【0015】本発明橙色系着色ジルコニア粉末の製造方法は、まず原料粉末の調製を行なう。原料粉末は、酸化セリウムを4～20mol%含有するものを用いる。酸化セリウム含有量が4mol%未満の場合及び20mol%を超える場合には良好な着色が行なえないので好ましくない。また残部はジルコニアが少なくとも60mol%程度含まれていれば良く、その他の成分として酸化アルミニウム(Al_2O_3)、酸化ハフニウム(HfO_2)等の金属酸化物が40mol%程度以下の範囲内で含有されていても良い。原料粉末の調製方法は、共沈法、加水分解法、固相法等の従来の粉末調製法がそのまま適用でき、どの方法で原料粉末を調製しても、着色度合、色調等を実質上の差異はない。用いる原料粉末の平均粒径は通常0.05～20 μm 程度の範囲内であれば良い。

【0016】なお、原料粉末を常法に従って成形及び焼成を行なうことにより焼結体とした後、後記の熱処理を行なえば本発明の橙色系着色ジルコニア焼結体が得られる。この場合、後記の熱処理の対象となる焼結体の形状は特に制限されず、どのような形状であっても良好に橙色系に着色することができる。

【0017】次に、原料粉末（又は上記焼結体）の熱処理を行なう。処理条件は還元性雰囲気中600～1200℃程度、より好ましくは800～1100℃程度とする。還元性雰囲気とするには水素、一酸化炭素等、或いはこれらを含む不活性ガス等の公知のものを雰囲気ガスとして用いれば良い。処理温度が600℃を下回る場合には着色されない恐れがあり、1200℃を上回る場合には着色に斑などが生じて良好な着色が行なえないことがあるので好ましくない。

【0018】熱処理後、急冷を行なう。冷却速度は酸化セリウム量、熱処理温度、所望の色調等によって様ではないが、通常300℃/秒以上とするのが望ましい。急冷方法は、例えば温水、冷水等を用いて室温程度にまで冷却すれば良い。なお、冷却後、必要に応じ、常法に従って鏡面処理等を施すこともできる。

【0019】以上のようにして得られる本発明ジルコニア粉末及び焼結体は、焼結体の形状、粉末の粒度分布及び比表面積などに関係なく、表面から内部に亘って均一にむらのない橙色系色を呈する。なお、本発明の製造方法において、酸化セリウムの添加量、熱処理時間、冷却速度等を変化させることにより、鮮やかな橙色から赤褐色、さらに肌色まで、その色調を任意に調節することも可能である。

【0020】

【発明の効果】本発明によれば以下のような優れた効果が得られる。

【0021】(1)従来では製造することが困難であった橙色系に着色されたジルコニアセラミックスを比較的容易に且つ安価で得ることができる。

【0022】(2)本発明製造方法では、比較的短時間で均一にむらなく橙色系に着色できる。このため、着色後に加工することも可能である。

【0023】(3)また、本発明製造方法は、第3、第4成分を添加する必要がないため、焼結体の製造工程中での発色剤、着色剤等の添加の手間が省け、経済性、安全性などに優れ、工業的規模での生産に適している。

【0024】(4)このように本発明橙色系着色ジルコニアセラミックスは、装飾用部材をはじめ各種材料に幅広く用いることができる。

【0025】

【実施例】以下に実施例および比較例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

【0026】実施例1

共沈法により酸化セリウム8mol%を含有するジルコニア粉末を調製した。次いで、この粉末を立方体形状に成形後、成形体を1400℃で20時間焼成することにより焼結体を作製した。この焼結体を水素気流中1000℃で1時間熱処理を行なった後、水中にて急冷して本発明セラミックスを得た。このセラミックスの色は、表面及び内部ともに均一に橙色を呈していた。また、表面を鏡面加工したところ、仕上げられた焼結体の表面は、滑らかで深みのある美しい橙色を呈するものであった。

【0027】実施例2

加水分解法により酸化セリウム12mol%を含有するジルコニア粉末を調製した。次いで、この粉末を立方体形状に成形後、成形体を1500℃で3時間焼成することにより一辺1cmの立方体形状焼結体を作製した。この焼結体を水素気流中1100℃で30分間熱処理を行なった後、氷水中にて急冷することにより着色された本発明セラミックスを得た。このセラミックスをダイヤモンドカッターにより切断したところ、切断面は表面と同様に均一に橙色を呈していた。さらに鏡面に研磨することによって、斑のない鮮やかな橙色を有する鏡面が得られた。

【0028】実施例3

固相法により酸化セリウム20mol%を含有するジルコニア粉末を調製した。次いで、この粉末を水素気流中1000℃で1時間熱処理を行なった後、室温にまで急冷することにより橙色に着色された本発明セラミックス粉末を得た。この粉末は斑のない鮮やかな橙色を呈しており、粒成長は認められなかった。

【0029】実施例4

加水分解法により酸化セリウム4mol%を含有するジルコニア粉末を調製した。次いで、この粉末を水素気流中800℃で1時間熱処理を行なった後、水中で急冷することにより着色された本発明セラミックス粉末を得た。この粉末は斑のない鮮やかな橙色を呈しており、粒成長は認められなかった。

【0030】比較例1

熱処理条件を水素気流中1300℃で2時間とした以外は、実施例2と同様にして焼結体を作製した。得られた焼結体の表面の色は、緑色と橙色とが混ざっており、良好な着色が得られなかった。また、ダイヤモンドカッターにより切断したところ、切断面は表面から中心部に向かって徐々に緑色から橙色へと変化していた。

【0031】比較例2

熱処理条件を水素気流中400℃で1時間とした以外は、実施例4と同様にして粉末を作製した。得られた粉末の色は、ほとんど白色のままであり、その中に橙色の斑が見られた。また、この粉末を乳鉢を用いて混合すると、全体的にほぼ白色となった。

【0032】

【特許・実用新案検索システム 料金明細書】

財団法人 日本特許情報機構

ユーザ ID:UPCT008 受注番号:d04710

利用日・時間 97/11/28 10:20:01~10:21:06 (0時間 2分)

| | | 単価 | 料金 |
|---------------|---------|-----|------|
| ○接続時間料金 | 0時間 1分 | 50円 | 50円 |
| ○オンライン印刷 公報一覧 | 0件 | 5円 | 0円 |
| | 公報全文 4頁 | 40円 | 160円 |

| | |
|-----|------|
| 小計 | 210円 |
| 消費税 | 11円 |
| 合計 | 221円 |